

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-302433

(43)Date of publication of application : 14.12.1990

(51)Int.Cl.

C08G 63/78
// C08G 63/60

(21)Application number : 01-125074

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 17.05.1989

(72)Inventor : ISHII HIROMITSU
YAMAMOTO SHOJI
YAMAMOTO YOSHIYUKI

(54) PRODUCTION OF ELASTIC POLYESTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To readily obtain an elastic polyester excellent in heat, weather resistance, etc., and suitable for automotive parts, etc., with high efficiency by feeding a crystalline aromatic polyester and lactone compound to a twin-screw extruder, etc., and continuously carrying out addition polymerization.

CONSTITUTION: A crystalline aromatic polyester (preferably polybutylene terephthalate) and a lactone compound (preferably ϵ -caprolactone) are fed to an extruder (preferably a meshing type twin-screw extruder having screws rotating in the same direction) having two or more axes at preferably (98/2) to (30/7) weight ratio of the crystalline aromatic polyester/lactone compound and subjected to polyaddition reaction preferably at 215 to 250° C for 3 to 20min to afford an elastic polyester. Furthermore, the tip of the extruder is preferably provided with a vent port, etc., to continuously remove the unreacted lactone compound in a vacuum.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-76263

(24) (44)公告日 平成7年(1995)8月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/78	N L N			
63/60	N P S			
63/91	N L L			

請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平1-125074	(71)出願人	999999999 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成1年(1989)5月17日	(72)発明者	石井 博光 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
(65)公開番号	特開平2-302433	(72)発明者	山本 昇司 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
(43)公開日	平成2年(1990)12月14日	(72)発明者	山本 善行 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		審査官	杉原 進
		(56)参考文献	特開 昭62-20525 (J P, A) 特開 昭62-27425 (J P, A)

(54)【発明の名称】 弾性ポリエステル製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】結晶性芳香族ポリエステルとラクトン化合物を2軸以上の押出機に供給し、連続的に付加重合することを特徴とする弾性ポリエステルの製造方法。

【請求項2】弾性ポリエステルより未反応ラクトン化合物を連続的に除去することを特徴とする請求項(1)記載の弾性ポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

<産業上の利用分野>

本発明は、芳香族ポリエステルをハードセグメントとし、脂肪族ポリエステルのポリラクトンソフトセグメントとする弾性ポリエステルの新規な製造方法に関する。更に詳しくは、2軸以上の押出機を用いて経済的に品質の安定した弾性ポリエステルの製造する方法に関するものである。

2

<従来技術>

ポリブチレンテレフタレートのような芳香族ポリエステルがハードセグメントを構成し、ポリカプロラクトンがソフトセグメントを構成するポリエステルポリエステルタイプのブロック共重合体は、引張強度、引裂強度、耐屈曲疲労性、耐熱性に優れた熱可塑性エラストマとして、自動車部品、電気・電子部品、機械部品などに広く使用されている。

このポリエステルポリエステルブロック共重合タイプの弾性ポリエステルは、結晶性の芳香族ポリエステルとラクトン化合物とを熔融混合して反応させることによって製造されており、特公昭48-4116号公報、特公昭52-49037号公報、特開昭61-281124号公報、特開昭61-283619号公報、特開昭61-287922号公報、特開昭62-20525号公報、特開昭62-27425号公報、特開昭62-53336号公報

などにより知られている。

＜発明が解決しようとする課題＞

しかしながら、前記公知例の方法では、反応時間が長く、ハードセグメントを構成する芳香族ポリエステルとソフトセグメントを構成ポリラクトンがエステル交換反応により一部ランダム化し、融点や機械的強度などの変動が大きな弾性ポリエステルしか製造できないという問題点を有していた。

＜課題を解決するための手段＞

そこで本発明者らは、課題を解決し、品質の安定した弾性ポリエステルを経済的に得べく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち、本発明は、結晶性芳香族ポリエステルとラクトン化合物を2軸以上の押出機に供給し、連続的に付加重合することの特徴とする弾性ポリエステルの製造方法を提供するものである。

本発明で使用する結晶性芳香族ポリエステルとは、主たる繰り返し単位中に少なくとも1種の芳香族基とエステル結合を有する重合体であり、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン2,6-ナフタレート、ポリブチレン2,6-ナフタレートなどが挙げられるが、これらのポリエステルの混合物やこれらのポリエステルに更にイソフタル酸単位、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸単位、p-オキシ安息香酸単位などが共重合された共重合ポリエステルも使用することができる。中でも、ポリブチレンテレフタレートは結晶性に優れているので特に好ましく使用される。

本発明で使用する上記結晶性芳香族ポリエステルの相対粘度(η_r)は、o-クロルフェノールを溶媒とし、0.5%のポリマ溶液を25℃で測定した値で、1.20~2.00の範囲、特に好ましくは1.30~1.80の範囲である。高重合度、即ち高相対粘度(η_r)の結晶性芳香族ポリエステルを使用すると、得られる弾性ポリエステルの重合度も高くなり、機械的特性に優れるので好ましい。

本発明で使用するラクトン化合物としては、ε-カプロラクトン、エナントラクトン、カプリロラクトンなどが挙げられるが、結晶性芳香族ポリエステルとの反応性や得られる弾性ポリエステルの弾性特性から特にε-カプロラクトンが好ましく使用される。

本発明での結晶性芳香族ポリエステルとラクトン化合物の組成比は、得られる弾性ポリエステルの機械的性質から、結晶性芳香族ポリエステル/ラクトン化合物の重量比で99/1~20/80が好ましく、特に好ましくは98/2~30/70である。

本発明の結晶性芳香族ポリエステルとラクトン化合物の付加反応で弾性ポリエステルを製造する際、触媒を添加してもよいし無触媒で反応させてもよい。触媒としてはラクトン化合物の開環重合で公知の触媒がすべて使用で

き、具体的にはリチウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、カドミウム、マンガン、ジルコニウムなどの金属、これらの有機金属化合物、有機酸塩、アルコール、アルコキシド等が挙げられる。特に好ましくは、ジasil第一錫、テトラasil第二錫、モノブチル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、錫テトラアセテートなどの錫化合物、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタン、テトラブチルジルコニウム、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモン、酢酸コバルトなどが使用でき、また、これらの触媒は2種以上併用してもよい。

触媒の添加方法は、結晶性芳香族ポリエステルの製造時に予め添加しておく方法、結晶性芳香族ポリエステルとラクトン化合物を単軸押出機に供給する際に添加する方法も採用できる。

これら触媒の添加量は、結晶性芳香族ポリエステルとラクトン化合物の合計量に対して0~0.3重量%、特に好ましくは0.001~0.2重量%である。0.3重量%以上添加すると結晶性芳香族ポリエステルとポリラクトンのエステル交換反応が進行し、得られた弾性ポリエステルの機械的特性が損なわれるため好ましくない。

本発明の結晶性ポリエステルとラクトン化合物の付加反応で弾性ポリエステルを製造した後、リン化合物を添加することができる。リン化合物は反応系に存在する触媒の活性を実質的に失活もしくは抑制するものであり、結晶性芳香族ポリエステルとラクトン化合物の付加反応とエステル交換反応によるブロック化反応が適切に進行した段階で添加するのが効果的であり、その後のランダム化反応による弾性ポリエステルの物性低下を最大限に抑制する効果を有するものである。

代表的なリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸等の無機酸類、メチルフォスフィン酸、エチルフォスフィン酸、イソブチルフォスフィン酸、ベンジルフォスフィン酸、フェニルフォスフィン酸、シクロヘキシルフォスフィン酸、4-メチルフェニルフォスフィン酸等のフォスフィン酸類、メチルフォスフオン酸、エチルフォスフオン酸、イソプロピルフォスフオン酸、イソブチルフォスフオン酸、ベンジルフォスフオン酸、フェニルフォスフオン酸、シクロヘキシルフォスフオン酸、4-メチルフェニルフォスフオン酸等のフォスフオン酸類およびこれらのメチル、エチル、プロピル、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル等炭素数1~20のアルキル、シクロアルキル、アリール、アラールキルエステルおよび部分エステルさらにはこれらのナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の金属塩、またはアンモニウム塩、トリエチルホスフィンオキシサイド、トリフェニルホスフィンオキシサイドのようなホスフィンオキシサイド類、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィ

ン、トリベンジルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン等のホスフィン類を挙げることが出来る。

これらのリン化合物の中でも弾性ポリエステル溶解状態で添加するので、沸点や分解点が高い化合物が好ましく用いられる。上記リン化合物の添加量は、触媒原子1個当たり、リン原子0.5個以上、特に好ましくは1.0個以上用いるのが効果的である。

本発明で使用する2軸以上の押出機とは、少なくとも原料供給口と熔融状態のポリマを吐出する排出口を有し、2本以上のスクリューで混練・押出を行うものである。10
20
30
40
50
あればよく、その形状等については特に限定されるものではない。スクリュー長(L)と径(D)の比、即ちスクリュー有効長(L/D)およびスクリュー形状も特に限定されるものではない。好ましくは2軸押出機で同方向ないしは異方向回転型2軸押出機である。特に好ましくは、同方向回転噛合型2軸押出機で、その代表例としては日本製鋼所から市販されているTEXのように、押出軸はスクリュー型パドルが固定された軸部分とニーディングディスク型パドルが固定された軸部分から構成されている。ここでニーディングディスク型パドルは押出軸に固定された複数個のパドルであって、このパドルは軸と直角方向の断面がたとえば凸レンズ形あるいは擬三角形以上の多角形であり一方の軸のパドルの先端は絶えず他方の軸のパドルの端面およびケーシング内面とわずかな間隙を保ち乍ら回転する。従って、パドル表面での物質が絶えず更新され、いわゆるセルフクリーニング能力を有するものである。押出機の設置方法も特に限定されるものでなく、スクリュー軸が水平に設置されていても、液状のラクトン化合物のショートパスを防止するため水平軸に対して角度を有するように設置されていても本発明の目的を損なうものでない。

2軸以上の押出機の供給口への結晶性芳香族ポリエステルとラクトン化合物の供給方法は特に限定されないが、

(1) 固体状態の結晶性芳香族ポリエステルとラクトン化合物を同時に供給口から供給する方法、(2) 固体状態の結晶性ポリエステルを供給口から、ラクトン化合物をベント口から供給する方法、(3) 熔融状態の結晶性芳香族ポリエステルとラクトン化合物を同時に供給口から供給する方法、(4) 熔融状態の結晶性芳香族ポリエステルを供給口から、ラクトン化合物をベント口から供給する方法、(5) 結晶性芳香族ポリエステルとラクトン化合物を予め熔融混合後供給する方法などを採用することができる。

本発明の結晶性芳香族ポリエステルとラクトン化合物とを2軸以上の押出機で付加重合させる条件としては、210~280℃、好ましくは215~250℃の温度で、押出機内滞留時間は1~30分、好ましくは3~20分である。

更に、付加重合で得られたポリマ中に存在するラクトン化合物モノマを除去する方法としては、(1) 付加重合で使用している2軸以上の押出機の先端部にベント口を

設け、50Torr以下、好ましくは10Torr以下の真空度でラクトン化合物モノマを除去する方法、(2) 付加重合で得られたポリマを固体ないしは熔融状態でベント口を有する単軸ないしは2軸以上の押出機に供給し、ポリマの融点以上の温度、ベント口の真空度、50Torr以下、好ましくは10Torr以下でラクトン化合物モノマを除去する方法、(3) 攪拌機を有する反応器に付加重合で得られたポリマを供給し、ポリマの融点以上の温度、50Torr以下の真空度で1~30分滞留させてラクトン化合物モノマを除去する方法などが挙げられる。

また、本発明の弾性ポリエステルには、本発明の目的を損なわない範囲で、公知のヒンダードフェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系、アミン系などの酸化防止剤、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系などの耐候剤、含フッ素系ポリマ、シリコンオイル、ステアリン酸金属塩、モンタン酸金属塩、モンタン酸エステルワックス、ポリエチレンワックスなどの離型剤、エポキシ化合物、カルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物、アシルラクタム化合物、イソシアネート化合物のような増粘剤、染料や顔料などの着色剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの紫外線遮蔽剤、ガラス繊維やカーボンファイバー、チタン酸カリファイバーなどの強化剤、シリカ、クレー、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、ガラスビーズなどの充填剤、タルクなどの核剤、難燃剤、可塑剤、接着助剤、粘着剤などを任意に含有せしめることができる。更に、本発明の弾性ポリエステルの機械的強度を向上する目的で、他の熱可塑性ポリマや熱可塑性エラストマを含有させることもできる。これらの添加剤やポリマは、結晶性芳香族ポリエステルとラクトン化合物の付加重合反応前に配合しておいてもよいし、付加重合反応後弾性ポリエステルに配合してもよい。

<作用>

本発明では、攪拌効率の高い2軸以上の押出機を結晶性芳香族ポリエステルとラクトン化合物の付加重合反応機として使用することにより、高粘度の結晶性芳香族ポリエステルと低粘度のラクトン化合物および触媒が均質に短時間で混合できるため、高品質の弾性ポリエステルが連続的かつ経済的に得られる。

<実施例>

以下に実施例により本発明の効果を説明する。なお、実施例中の%および部はすべて重量基準である。また、相対粘度(η_r)とは、 α -クロルフェノールを溶媒とし、0.5%のポリマ溶液を25℃で測定した値である。実施例および比較例中に示される成形品の表面硬度、融点および機械物性は、次のように測定した。

成形:5オンスの射出能力を有する射出成形機を用いて、シリンダ温度240℃、金型温度80℃および成形サイクル40秒に設定して、ASTM1号ダンベル試験片とアイゾット衝撃試験片を射出成形した。

表面硬度: 上記射出成形で得られたASTM1号ダンベル試

験片を用い、ASTM D-2240法に従って、表面硬度を測定した。

融点:10℃/分の昇温速度でDSC(差動走査熱量計)により測定した。

機械物性:上記射出成形で得られたASTM1号ダンベル試験片を用い、ASTM D-638法に準じて、引張特性を測定した。また、アイゾット衝撃試験片を用い、ASTM D-256法に準じて衝撃強度を測定した。

参考例

テレフタル酸100部、1,4-ブタンジオール110部、テトラブチルチタネート0.1部を精留塔およびヘリカルリボン型攪拌翼を備えたエステル化缶に仕込み、攪拌しながら反応水を流出させ、窒素雰囲気下常圧、220℃で2時間エステル化反応させた後、反応物を重合缶に移液し、250℃、0.5Torrの真空下、2時間重合反応を行った後、水中にストランド状で吐出しカッティングしてポリブチレンテレフタレート(A-1)を得た。得られたポリブチレンテレフタレート(A-1)の相対粘度(η_r)は1.40、融点は225℃であった。次に、このポリブチレンテレフタレート(A-1)を190℃の温度、0.5Torrの真

実施例1、比較例1、2

振動フィーダーを使用して相対粘度(η_r)が1.52ポリ

表1. 弾性ポリエステルの物性

	弾性ポリエステル	付加重合反応条件		相対粘度	表面硬度		融点	引張物性		アイゾット衝撃強さ	表面硬度ばらつき
		反応温度℃	反応時間分		ショアD	℃		降伏応力MPa	破断伸び%		ショアD
実施例1	B-1	230	7	1.55	60	215	20	540	NB		60、60、60、60、60
比較例1	B-2	230	10	1.39	83	223	48	260	39		82、84、83、83、80
// 2	B-3	//	120	1.54	60	215	20	530	NB		59、60、60、62、61

NB:破壊せず

表1から本発明により品質の安定した弾性ポリエステルが短時間で製造でき、優れた機械的特性を有することが明かである。

実施例2、3

実施例1で相対粘度(η_r)1.52のポリブチレンテレフタレート(A-2)の代わりに、相対粘度(η_r)1.40のポリブチレンテレフタレート(A-1)および相対粘度(η_r)1.73のポリブチレンテレフタレート(A-3)を使用して実施例1と同様に付加重合反応を行い、弾性ポリエステル(B-4)と弾性ポリエステル(B-5)を得た。物性を表2に示す。

ブチレンテレフタレート(A-2)ペレットを15kg/hrで、第1図に示した日本製鋼所製2軸同方向回転噛合型押出機TEX44H(内径:47mmφ、L/D=40)の供給口1に供給し、またε-カプロラクトン5kg/hrを定量ポンプで同TEX44Hの供給口1に供給した。

スクリュアレンジメントは、中間部と吐出口に近い先端部に凸レンズ形のニーディングディスクパドルを、その他はスクリュア型パドルを備え、また、このTEX44Hのシリンダー部は12等分された12個の電気ヒーターで加熱制御されており、供給口に近い方から、190℃、220℃、230℃、230℃、230℃、230℃、230℃、230℃、230℃、230℃、230℃に、またダイス部を230℃に設定し、スクリュア回転数100rpmで付加反応を行った。この時供給口からカーボンブラック粉末を添加し、平均滞留時間を測定したところ7分であった。次に、ダイスからポリマをストランド状で吐出し、水冷後カッティングして、弾性ポリエステル(B-1)を得た。

また、5時間連続的に重合を行い、1時間毎にまとめて射出成形を行い、表面硬度を測定した。

比較のために、振動フィーダーを使用して相対粘度(η_r)が1.52ポリブチレンテレフタレート(A-2)ペレットを15kg/hrで、第2図に示した表面更新型の連続重合槽の供給口5に供給し、またε-カプロラクトン5kg/hrを定量ポンプで同反応槽の供給口5に供給した。230℃で平均10分滞留させて弾性ポリエステル(B-2)、また230℃で平均120分滞留させて弾性ポリエステル(B-3)を得た。得られた弾性ポリエステルの物性と5時間連続運転での表面硬度ばらつきを表1に示す。

表2. 弾性ポリエステルの物性

		弾性ポリエステル	
		B-4	B-5
相対粘度		1.42	1.80
表面硬度	ショアD	60	60
融点	℃	215	215
引張降伏応力	MPa	20	19
引張破断伸び	%	510	620

実施例4

50 実施例1で相対粘度(η_r)1.52のポリブチレンテレフ

タレート (A-2) の代わりに、参考例と同様に重合を行って得られた相対粘度 (η_r) 1.16 のポリブチレンテレフタレートを使用して実施例 1 と同様に付加重合反応を行った。ポリマの吐出量が安定しなかったが、得られた弾性ポリエステル (B-6) の 5 時間連続付加重合反応での 1 時間毎の表面硬度ばらつきは、59、60、60、59、60 と安定していた。

実施例 5

実施例 1 で相対粘度 (η_r) が 1.52 のポリブチレンテレフタレート (A-2) ペレットを 12kg/hr で、 ϵ -カプロラク톤の供給量を 8kg/hr で供給し、実施例 1 と同様に付加重合反応を行い、弾性ポリエステル (B-7) を得た。弾性ポリエステル (B-7) は、表面硬度 50D、融点 199℃、引張降伏応力 14MPa、引張破断伸び 850% と優れた物性を示した。

実施例 6

実施例 1 で得られた弾性ポリエステル (B-1) 100 部、トリフェニルホスフィン 0.1 部をドライブレンドし、内径 30mm ϕ 、L/D=40 でフルフライトスクリューを備えたベント付単軸押出機を使用して、ベント口の真空度 10Torr、押出温度 230℃、スクリュー回転数 60rpm で混練後、ストランド状で水中に吐出カッティングし、脱モノマ (脱 ϵ -カプロラク톤) と触媒失活を行ない、弾性ポリエステル (B-8) を得た。

得られた弾性ポリエステル (B-8) のペレットは、モノマ臭 (ϵ -カプロラク톤臭) もなく、DSC (差動走査熱量計) で 230℃、30 分熔融滞留させた後、融点を測定したところ 215℃ であった。弾性ポリエステル (B-1) を同様に 230℃、30 分熔融滞留させて融点を測定したところ、203℃ であった。このことからリン化合物の添加により触媒が失活されてエステル交換反応によるランダム化反応が抑制されたことが明かである。

実施例 7

相対粘度 (η_r) 1.52 のポリブチレンテレフタレート (A

-2) ペレット 100 部、モノブチル錫オキサイド 0.1 部、イルガノックス 1330 (Ciba-Geigy 社製ヒンダードフェノール系熱安定剤) 0.2 部をドライブレンドした配合物を 15kg/hr で供給する以外は実施例 1 と同様に付加重合反応を行い、弾性ポリエステル (B-9) を得た。弾性ポリエステル (B-9) は、表面硬度 60D、融点 215℃、引張降伏応力 20MPa、アイゾット衝撃 NB と優れた物性を示した。

実施例 8

実施例 1 で TEX44H のニーディングディスクパドルとニーディングディスクパドルの中間の位置にベント口 4 を設け、5Torr の真空度で脱モノマを行い、実施例 1 と同様に付加重合反応を実施した。得られた弾性ポリエステル (B-10) は、表面硬度 60D、融点 215℃ でモノマ臭が全くなかった。

<発明の効果>

本発明の方法で弾性ポリエステルを製造することにより、付加重合反応時間や脱モノマ時間が短縮されるため、簡略化された装置や操作で容易に高効率で弾性ポリエステルを得ることができる。

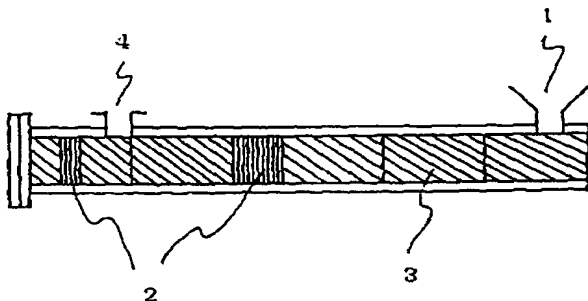
また、本発明で得られる弾性ポリエステルは、耐熱性、耐候性に代表される耐久性、ゴム弾性や機械的性質に優れているため、自動車部品、電気・電子部品、機械部品など広範な用途に使用できる。

【図面の簡単な説明】

第 1 図は本発明の一実施態様例を示す 2 軸押出機を示し、第 2 図は比較のため使用した反応機を示す。

- 1 ……供給口
- 2 ……ニーディングディスクゾーン
- 3 ……スクリュー部
- 4 ……ベント口
- 5 ……供給口
- 6 ……吐出口

【第 1 図】



【第 2 図】

